Ueber

Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter wässeriger Lösungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Fritz Flügel

aus Stettin.

Tag der Promotion: 5. August 1911.

310

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**

Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner Mutter.

Inhalt.

I. Einleitung, Geschichtliches.
   A. Alte Beobachtungen.
   B. Neue Beobachtungen und Kritik der alten Versuche.
II. Bedeutung der Gefrierpunktsmessungen und Zweck der vorliegenden Arbeit.
III. Experimenteller Teil.
   A. Versuchsanordnung.
   B. Resultate und ihre Verwertung.
   C. Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0150

I. Geschichtliches.

A. Alte Beobachtungen.

Die Beobachtung, daß eine wässerige Salzlösung einen tieferen Gefrierpunkt hat als reines Wasser, hat man schon sehr früh gemacht, doch vergleichende Messungen über den Zusammenhang von Natur und Konzentration des gelösten Stoffes einerseits und dem Gefrierpunkt andererseits hat als erster Charles Blagden im Jahre 1788 veröffentlicht[1]. Seine Methode war sehr einfach. Er stellte sich verschiedene Lösungen von bestimmtem Gehalt her und brachte sie in einem Becherglase durch Eintauchen in eine Kältemischung mit Eis oder Schnee zum Gefrieren und notierte als Gefrierpunkt denjenigen Punkt, bei dem sich sein Thermometer nach Ausfrieren von etwas Eis fest einstellte. So roh diese Methode war, so hat sie doch in Blagdens Hand vorzügliche Resultate gezeitigt. Aus seinen in 17 Tabellen niedergelegten Versuchen folgerte er, daß der Einfluß eines Salzes auf den Gefrierpunkt im geraden Verhältnis zu der Menge des Salzes steht; ferner, daß der Gefrierpunkt einer Salzlösung durch den Zusatz eines zweiten Salzes nahezu um ebensoviel Grade erniedrigt wird, wie das zweite Salz, in der gleichen Menge Wasser gelöst, den Gefrierpunkt des letzteren erniedrigen

1. Blagden; Philos. Transact. of London Royal Society Vol. 78 p. 277 (1788).

würde. Des weiteren folgerte Blagden, daß die tiefste Temperatur irgendeiner Kältemischung von Eis und Salz gleich dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung des betreffenden Salzes ist. Auch über die Herabsetzung der Temperatur der größten Dichte des Wassers hat er einen Versuch angestellt und gefunden, daß diese Herabsetzung gleich der Gefrierpunktserniedrigung der betreffenden Lösung ist. Diese äußerst wichtigen und interessanten Ergebnisse blieben merkwürdigerweise fast ein ganzes Jahrhundert lang ziemlich unbekannt, obwohl sich mehrere Beobachter in der Folgezeit mit denselben Untersuchungen befaßten. Neben den Gefrierpunktsmessungen stellten bis in die neueste Zeit hinein fast alle Beobachter Untersuchungen an über die Möglichkeit der Unterkühlung, der Uebersättigung und der Veränderung der Dichte. Besonders lebhaft wurde lange Zeit die Frage diskutiert, ob der aus einer Lösung ausfrierende Teil reines Eis sei oder nicht. Auch der Zusammenhang der Gefrierpunktserniedrigung mit der Abnahme des Dampfdrucks wurde entdeckt und untersucht. Im folgenden sollen hauptsächlich nur diejenigen Beobachter Erwähnung finden, denen wir auf dem Gebiete der Gefrierpunktsmessungen besonders interessante Arbeiten verdanken, sei es, daß sie neue Apparate konstruierten, sei es, daß sie aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial neue Folgerungen zogen und theoretisch verwerteten.

Der Hauptpunkt der Blagdenschen Arbeit, der uns hier besonders interessiert, läßt sich etwa folgendermaßen formulieren: Bezeichnet man mit t die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, die in 100 g des Lösungsmittels

p. Gramm Substanz enthält, so ist t/p = c [Blagdensches Gesetz], wo c eine für jedes Salz besondere Konstante ist.

Nach Blagden ist zunächst Despretz (1837) zu nennen, der im Gegensatz zu den später zu erwähnenden Forschern Dufour (1860) und Rüdorff (1861) die Arbeit Blagdens kannte.

Bei Despretz[2] finden wir schon einen Anlauf zu dem erst 1871 von de Coppet ausgesprochenen Gesetz der konstanten molekularen Gefrierpunktserniedrigung. Despretz findet es nämlich „ziemlich sonderbar, daß das Natriumkarbonat, das so leicht verwittert und weniger löslich ist als das Kaliumkarbonat, den Erstarrungspunkt mehr erniedrigt als das letztere, so zerfließliche Salz". Er fährt dann fort: „Es ist allerdings wahr, daß das Molekulargewicht (le nombre atomique) ein wenig kleiner ist." Doch verfolgt er diesen Gedanken nicht weiter, sondern geht bald zu den organischen Substanzen über, die er auf ein Maximum der Dichte untersucht hatte, wobei er fand, daß alle von ihm untersuchten Substanzen beim Erstarren eine beträchtliche Volumverminderung zeigen.

Sehr umfangreiche Messungen verdanken wir Rüdorff[3], der durch seine Versuche auch zur Aufstellung des Blagdenschen Gesetzes geführt wurde. Doch schon in seiner ersten Veröffentlichung, die zehn Salze umfaßte, fand er drei Salze, für die der Quotient t/p mit wachsender Konzentration zunimmt. Da diese Salze in festem Zustande mit Kristallwasser verbunden sind, so berechnete er den Gehalt p unter der

---

2. Despretz; Compt. rend. V 19 (1837).

3. Rüdorff; Pogg. Ann. 114, 63 (1861). 116, 55 (1862). 122, 337 (1864). 145. 599 (1872).

Annahme, daß das Salz auch in der Lösung sein Kristallwasser behalte und fand nun das Blagdensche Gesetz bestätigt. In seiner zweiten Veröffentlichung gab er dann die Ableitung einer Formel, mit Hilfe derer er aus der Zunahme des Quotienten t/p den Wassergehalt des Salzes in Lösung berechnete. Er bezeichnete mit r die Anzahl Moleküle Wasser, die sich mit einer Salzmolekel verbinden, mit A das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes, t und p haben die gleichen Bedeutungen wie oben, dann ist

$$r = \frac{100\,A\,(p_1 \cdot t_2 - p_2 \cdot t_1)}{18\,p_1 \cdot p_2\,(t_2 - t_1)}$$

Er wandte diese Formel auf eine Reihe von Salzen mit gutem Erfolge an und zeigte, daß hiernach der Wassergehalt bei Kupferchlorid und Natriumchlorid mit der Konzentration wechselt. So nimmt das in verdünnter Lösung wasserfreie Natriumchlorid bei einem Gehalt von etwa 15 % und mehr zwei Moleküle Wasser auf. Für die Erscheinung, daß bei einigen Salzen der Quotient t/p mit wachsender Konzentration abnimmt, fand er keine Erklärung. Bei Rüdorff finden wir auch besonders lebhaft die Frage erörtert, ob der ausfrierende Teil einer wässerigen Lösung reines Eis sei oder nicht. Er bejaht diese Frage und bringt dafür verschiedene Beweise, wie wir sie später ähnlich bei Zoppellari (1895)[4], Bogodorowsky (1895)[5] und anderen finden. Auch die Natur der später „Kryohydrate" genannten Erscheinung findet bei Rüdorff[6] bereits ihre Erklärung, gleichzeitig gibt er eine

4. Zoppellari; Gazz. chim. ital. Bd. 26 I 116 (1895).

5. Bogodorowsky; Journ. de la Soc. physico - chimique russe Bd. 27, 519; 28. 1 (1895).

6. Rüdorff; Pogg. Ann. 122, 337 (1864).

kleine Tabelle von 14 Kryohydraten in dem Temperaturbereich von $-0{,}45^0$ bis etwa -35^0. Gerade diese Stelle wurde von de Coppet mißverstanden, der sie dahin deutete, daß Rüdorff das Bestehen eines bestimmten Gefrierpunktes für übersättigte Lösungen leugne. Zur Widerlegung dieser Ansicht führte de Coppet[7] eine Reihe trefflicher Versuche aus. Mit besonderem Nachdruck weist Rüdorff ferner daraufhin, daß durch das Ausfrieren die Konzentration geändert wird und die Zahlen für die stärkeren Lösungen dadurch leicht fehlerhaft werden können. Dieser Punkt ist von mehreren Forschern nicht genügend berücksichtigt worden; so erklärt es sich, daß z. B. Dufour[8] bei seinen Versuchen nur mangelhafte Uebereinstimmung erzielte.

Einen sehr interessanten Beitrag zur Theorie der Gefrierpunktserniedrigung lieferte Guldberg[9] im Jahre 1870. Von den Gasgesetzen ausgehend, gelangte er durch theoretische Betrachtungen zu einer Näherungsformel, aus der sich ebensowohl die Erniedrigung des Gefrierpunktes als auch der Dampfspannung einer Salzlösung berechnen läßt. Bezeichnet y die Salzmenge, die in x g Wasser gelöst ist, so ist

$$t = -105 \cdot a \cdot \frac{y}{x};$$

a ist eine Konstante, die von der Temperatur abhängig ist. Setzt man $x = 100$, so wird $y = p$ und man erhält $t = -1{,}05\ a \cdot p$, während das Blagdensche Gesetz lautet $t = c \cdot p$; demnach ist das c des Blagdenschen Gesetzes

7. de Coppet; Ann. de Chim. et de Phys. 4. série 23 (1871).
8. Dufour; Bulletin de la Soc. vaudoisse des sc. natur. 47 (1860).
9. Guldberg; Compt. rend. Bd. 70, 1349 (1870).

gleich —1,05 a der Guldbergschen Formel. a ist der Dampfdruck der p Prozent Salz enthaltenden Lösung bei der Gefriertemperatur.

Wüllner[10] hat für eine Reihe von Salzlösungen den Dampfdruck bestimmt; allerdings nicht bei der Gefriertemperatur, so daß man eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Konstanten a aus Wüllners Zahlen und c aus Rüdorffs Versuchen nicht erwarten kann, dennoch konnte Guldberg für verschiedene Salze eine recht gute Uebereinstimmung der beiden „Konstanten" feststellen.

Einen weiteren theoretischen Fortschritt brachten die Arbeiten von de Coppet[11], der den Begriff der molekularen Gefrierpunktserniedrigung einführte. Bezeichnet A das Molekulargewicht, so ist A . t p = K; K, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, ist für analog zusammengesetzte Salze gleich. De Coppet versuchte auch jene Erscheinung zu erklären, daß t/p für einige Substanzen mit wachsender Konzentration abnimmt. Er gibt zwei denkbare Ursachen an; einerseits können die Salze durch die Einwirkung des Wassers oder der Temperaturerniedrigung zerfallen; doch macht er keine Annahme, wie der Zerfall vor sich gehen soll; andererseits können für die betreffende Substanz zwei Hydrate bestehen, von denen das stärkere in verdünnter Lösung vorwiegt; die Lösungen wären dann Gemische der beiden Hydrate, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Substanz ist hydriert und die Hydratation wächst mit abnehmender Konzentration. De Coppet war es, der auf die bisher so

10. Wüllner; Pogg. Ann. 110.

11. de Coppet; Ann de Chim. et de Phys. 4. série 23, 363 (1871). 25, 502 (1872). 26. 98 (1872).

wenig beachtete Arbeit Blagdens nachdrücklich aufmerksam machte. Zu den älteren Beobachtern sind noch Rosetti[12] und zum Teil Raoult[13] zu zählen. Letzterer hat sich besonders eifrig mit kryoskopischen Untersuchungen befaßt und auf verschiedene dabei auftretende Schwierigkeiten hingewiesen. So zeigte er, daß es vorteilhaft ist, mit verdünnten Lösungen zu arbeiten, da dann die Konzentration durch die ausgefrorene Eismenge nur wenig geändert wird, der Gefrierpunkt sich bei ständiger, gleichmäßiger Rührung gut einstellt, auch eine eventuelle Hydratation bei der Berechnung wenig ins Gewicht fällt. Er benutzte daher meist Lösungen, die weniger als ein Grammolekül der Substanz in einem Liter des Lösungsmittels enthielten. Bei Anwendung eines in $^1/_{50}$ Grade geteilten Thermometers und der stets gleichen Ausführung der verschiedenen Manipulationen bei allen Versuchen glaubte er eine Genauigkeit von $^1/_{100}$ Grad zu erreichen. Aus den sehr umfangreichen Messungen Raoults[14] ergab sich für wässerige Lösungen

a) von organischen Substanzen K zu 18,5

b) von Salzen einatomiger Metalle mit einbasischen Säuren K zu 33,4

c) von neutralen Salzen zweiatomiger Metalle mit zweibasischen Säuren K zu 40,0

d) von Salzen zweiatomiger Metalle mit einbasischen starken Säuren K zu 45,0

---

12. Rossetti; Atti del reale Istituto Veneto [3] 13, 1419 (1868).

13. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [5] 28, 133 (1883). [6] 2, 66, 93 (1884). 4, 401 (1885). 8, 289 (1886) etc.

14. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 8, 289 und 317 (1886).

e) von Salzen zweiatomiger Metalle mit zweibasischen starken Säuren K zu 17,0

f) von Chloriden und Nitraten sechsatomiger Metalle (Al_2) K zu 130,0

Raoult wies darauf hin, daß diese große Verschiedenheit der Werte von K, die durch die damalige Theorie keine Erklärung fand, dazu benutzt werden könnte, die „Atomigkeit" von Metallen und Basizität von Säuren, sowie das Molekulargewicht organischer Substanzen zu bestimmen.

Außer dem Wasser benutzte Raoult[15] noch andere Lösungsmittel, für die er dieselben Gesetzmäßigkeiten nachwies. So erhielt er bei

Benzol	Schmelzpunkt	4,96°	für K 49
Nitrobenzol	„	5,28°	„ „ 72
Aethylenbibromid	„	7,92°	„ „ 118
Ameisensäure	„	8,52°	„ „ 28
Essigsäure	„	16,75°	„ „ 39

Auch bei diesen Lösungsmitteln gaben einige Körper — meist Säuren und Alkohole — anormale Gefrierpunktserniedrigungen, und zwar war in diesen Fällen K ungefähr gleich der Hälfte der normalen molekularen Gefrierpunktserniedrigung. Einige Folgerungen, die Raoult aus seinen überaus zahlreichen Messungen zog, erwiesen sich später als Irrtum. So die Annahme[16], daß für organische Substanzen in wässeriger Lösung

$$K = \frac{\text{Summe der Erniedrigungen der einzelnen Atome}}{\text{Zahl der Atome}},$$

wenn für ein Kohlenstoff- oder Wasserstoffatom 15, für ein

15. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 2, 66 (1884).

16. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [5] 28. 133 (1883).

Sauerstoff- oder Stickstoffatom 30 gesetzt wird. Auch die Hypothese[17], daß

$$\frac{K}{\text{Molekulargewicht des Lösungsmittels}}$$

für alle Lösungsmittel konstant, nämlich gleich etwa 0,63 sei — Wasser bildete eine Ausnahme mit dem Wert 2,61 = 4 × 0,65 — erwies sich als irrig. Den modernen Anschauungen bedeutend näher kam seine Hypothese[18], daß die Wirkungen, welche die Salze in wässrigen Lösungen hervorrufen, gleich der Summe der Wirkungen der einzelnen elektropositiven und -negativen Bestandteile des Salzes seien; doch nahm er für die veschiedenen Bestandteile verschieden große Gefrierpunktserniedrigungen an. So schreibt er den einwertigen elektro-negativen Radikalen — Cl, Br, OH, NO_3 usw. — eine Erniedrigung von 20, den einatomigen elektropositiven Radikalen — H, K, Na, NH_4 — eine solche von 15 zu, usw. Doch ergaben die mit diesen Zahlen berechneten Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bei einigen Substanzen Werte, die mit dem experimentellen Befunde nicht übereinstimmten.

17. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 2, 66 (1884).
18. Raoult; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 401 (1885).

B. Neue Beobachtungen und Kritik der alten Versuche.

Daß die von Blagden und de Coppet entdeckten Gesetzmäßigkeiten zunächst nur geringe praktische Verwertung fanden, lag wohl hauptsächlich daran, daß man sich die vielfach, besonders bei den wässerigen Lösungen auftretenden Anomalien nicht erklären konnte. Ein Umschwung trat hierin erst ein, als diese Unregelmäßigkeiten durch die zuerst von Arrhenius[19] klar ausgesprochene Dissoziationstheorie eine einfache Erklärung fanden, und van 't Hoff[20] den Zusammenhang zwischen dem Gefrierpunkt, der Dampfspannung und dem osmotischen Druck theoretisch ableitete und formulierte. Nach Arrhenius zerfällt ein „Elektrolyt" im Gegensatz zu den Nichtelektrolyten in wässeriger Lösung zum Teil in elektropositive und elektronegative Teilchen, die Ionen. Da nun die Gefrierpunktserniedrigung nach Blagden der Zahl der in Lösung vorhandenen Teilchen proportional ist, so ist klar, daß die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eines Elektrolyten größer sein muß als die eines Nichtelektrolyten, und daß diese Größe K abhängig ist von dem Grade des Zerfalls, dem Dissoziationsgrad, und von der Zahl der Ionen, in die ein Molekül zerfällt. Ist nun K die molekulare Gefrier-

19. Zeitschr. physik. Chem. 1, 631 (1887), 2, 491 (1888). 3, 11 (1889) (Arrhenius).

20. Ibid. 1, 481 (1887). (van 't Hoff).

punktserniedrigung eines Nichtelektrolyten, K′ die eines Elektrolyten, der in n Ionen zerfällt, so ist der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{K' - K}{K(n-1)}$$

Da nun die Leitfähigkeit einer Lösung nur von der Zahl und Art der in ihr vorhandenen Ionen abhängt, so läßt sich unter der Annahme, daß die Beweglichkeit eines Ions von der Konzentration unabhängig ist, der Dissoziationsgrad aus den molekularen Leitvermögen λ und λ_∞ berechnen, da dann $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ist, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel vollständig indifferent bleibt. Arrhenius hat für eine große Anzahl von Elektrolyten α auf beide Arten bestimmt und gute Uebereinstimmung gefunden.

Van't Hoff fand zwischen dem Verhalten des Gelösten in wässerigen Lösungen und den Gasen weitgehende Analogien und leitete durch thermodynamische Betrachtungen Gesetze, ähnlich den Gasgesetzen, für die verdünnten Lösungen ab, die durch die Erfahrung weitgehend bestätigt wurden. Für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eines Nichtelektrolyten erhielt van't Hoff so

$$K = \frac{R \cdot T^2}{W};$$

wo W die in cal. ausgedrückte Schmelzwärme von 1 kg des Lösungsmittels, T die Schmelztemperatur des Lösungsmittels in absoluter Zählung und R die Gaskonstante = 1,985 ist. Für Wasser ist $W = 79{,}3 \cdot 10^3$, also

$$K = \frac{1{,}985 \cdot 273^2}{79300} = 1{,}86$$

Nachdem so endlich die schon lange bekannten, empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten ihre theoretische Erklärung gefunden hatten, wandten sich zahlreiche Forscher den Gefrierpunktsmessungen eifrig zu. Man fing an, die Meßgeräte zu verfeinern, die älteren Beobachtungen auf ihre methodischen Fehler zu untersuchen und neue Methoden zu ersinnen, bei denen jene Fehler sich vermeiden ließen.

Die von den älteren Beobachtern und auch noch von Arrhenius und einigen neueren Forschern angewandte Methode war die bereits von Blagden angegebene, deren Hauptfehler darin besteht, daß durch die ausgefrorene Eismenge die angewandte Lösung konzentriert wird. Rüdorff und andere versuchten den Fehler zu verringern, indem sie nur wenig Eis ausfrieren ließen. Raoult und andere untersuchten aus demselben Grunde möglichst verdünnte Lösungen. Jones[21], Hausrath[22], Bedford[23] und andere suchten den Fehler zu eliminieren, indem sie aus der Unterkühlung und der latenten Schmelzwärme des Eises die ausgefrorene Eismenge berechneten und bei der Konzentrationsberechnung in Abzug brachten.

Roloff[24] verfuhr nach der bereits 1895 von Nernst angegebenen Methode, deren Prinzip darin besteht, die Zusammensetzung einer Lösung von bekanntem Gefrierpunkt zu untersuchen. Ebenso arbeiteten Jahn[25], Richards[26] und

21. Jones, Zeitschr. physik. Chem. 11, 110 und 529 (1893). 12, 623 (1893).

22. Hausrath, Ann. d. Physik 9, 522 (1902).

23. Bedford, Proceed. Royal Soc. London, Serie A. 83 (1910).

24. Roloff, Zeitschr. physik. Chem. 18, 572 (1895).

25. Jahn, ibid. 50, 129 (1904).

26. Richards, Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 291 (1903).

andere mit reichlicher Eisausscheidung und analysierten die mit dem ausgeschiedenen Eis im Gleichgewicht befindliche Lösung teils durch chemische Analyse, teils durch Bestimmung der Leitfähigkeit.

Um den Einfluß des Kältebades zu vermindern und zu regeln, wurden von zahlreichen Forschern Apparate konstruiert, die sich von der Blagdenschen Apparatur hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß das Gefäß mit der zu untersuchenden Lösung vom Kältebad durch einen isolierenden Luftmantel getrennt wurde. Der bekannteste Apparat dieser Art ist wohl der von Beckmann[27] angegebene. Um längere Zeit bestimmte Temperaturen im Kältebad zu erhalten, wandten Nernst und Abegg[28] und andere Kryohydrate an. Raoult[29] benutzte zu demselben Zweck die Verdunstungskälte von Aether, durch den er einen Luftstrom von bestimmter Stärke streichen ließ.

Den Einfluß des Kältebades auf die Einstellung der Gefriertemperatur untersuchten Nernst und Abegg[28]. Nernst zeigte, daß die Temperatur t', bei der sich die Lösung einstellt, von dem wahren Gefrierpunkt T_0 verschieden ist, und daß diese Abweichung von der Größe der „Konvergenztemperatur" t_0 abhängt. Die Konvergenztemperatur ist die Temperatur, bis zu der sich eine Lösung unter dem Einfluß des Kältebades abkühlt, ohne daß Gefrieren stattfindet; sie hängt außer von der Temperatur des Kältebades noch von der Konstruktion des Apparates ab. Zwischen den verschiedenen

27. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, 638 (1888).
28. Nernst und Abegg, ibid. 15, 681 (1894).
29. Raoult, Bull. de la Soc. Chim. [3] 15, 1153 (1895).

Temperaturen besteht die Gleichung $t' = T_0 - C(t' - t_0)$, wo C eine Konstante ist.

Durch Anwendung dieser Betrachtungen konnten eine Reihe älterer Beobachtungen korrigiert werden; bei den neueren Untersuchungen ist fast stets Nernsts Theorie der Einstellung berücksichtigt worden.

Die anfangs ziemlich ungenauen Thermometer wurden bald sehr vervollkommnet. Besonderer Beliebtheit erfreut sich namentlich die von Beckmann[30] angegebene Form, bei der das Thermometerrohr oben mehrmals umgebogen und etwas erweitert ist und in dieser Erweiterung einen kleinen Quecksilbervorrat enthält. Hierdurch ist es ermöglicht, die Länge des Fadens zu variieren, also bei verschiedenen Temperaturen die meist in Hundertstel Grade geteilte Skala vollständig auszunutzen. Man ging mit der Teilung sogar noch weiter und konstruierte Thermometer mit Teilung in Tausendstel Grade (z. B. Jones[31]), doch wurde dadurch die Thermometerkugel sehr groß, und es stellte sich bald heraus, daß die elastischen Nachwirkungen des Glases und auch sonst leicht eintretende Störungen Fehler hervorrufen, die die Ablesefehler weit übersteigen. Es ist heute wohl allgemein anerkannt, daß die mit einem Quecksilberthermometer erreichbare Genauigkeit ein Tausendstel Grad selbst bei allen Vorsichtsmaßregeln kaum erreicht (Näheres siehe im experimentellen Teil dieser Arbeit).

Um größere Genauigkeit zu erzielen, wurden elektrische Meßmethoden angewandt; Bedford[32] benutzte ein Platin-

30. Beckmann, Zeitschr, physik. Chem. 2, 638 (1888).

31. Jones, ibid. 49, 401 (1904); 55, 419 (1906).

32. Bedford, Proceed. Royal Soc. London. Serie A, 83 (1910).

Widerstandsthermometer; Hausrath[33] wandte Thermoelemente an und maß so gleich die Temperaturdifferenz der Gefrierpunkte von Lösung und Lösungsmittel und erzielte eine bisher nie erreichte Genauigkeit von mehreren hunderttausendstel Graden.

Für andere Lösungsmittel als das Wasser, wie Benzol, Naphthalin usw. wurden von Eykmann[34] und Fabinyi[35] Apparate und Methoden angegeben, doch können die von letztgenanntem Forscher ermittelten Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

Von den vielen Arbeiten, die speziell über Gefrierpunktsbestimmungen gemacht wurden, sind außer den schon genannten noch zu erwähnen die Arbeiten von Auwers[36], Hollemann[37], Hentschel[38], Loomis[39], Abegg[40], Ponsot[41], Roth[42] und vielen anderen, doch würde es zu weit führen, auf alle diese Arbeiten einzugehen.

33. Hausrath, Ann. d. Physik 9, 522 (1902).

34. Eykmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, 964 (1888). 3, 113 und 203 (1889) etc.

35. Fabiniy, ibid. 3, 38 (1889).

36. Auwers, Ber. 21, 701 (1888).

37. Hollemann, ibid. 21, 860 (1888).

38. Hentschel, Zeitschr. physik. Chem. 2, 306 (1888).

39. Loomis, Wied. Ann. 51, 500 (1894). 57, 595 (1896). 60, 523 (1897). Zeitschr. physik. Chem. 32, 584 (1900). 46, 261 (1903).

40. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. 15, 208 (1894). 20, 207 (1896).

41. Ponsot, Bull. Soc. Chim. [3] 15, 1073 (1895). 17, 395 (1897).

42. Roth, Zeitschr. physik. Chem. 43, 539 (1903).

II. Bedeutung der Gefrierpunktsmessungen und Zweck der vorliegenden Arbeit.

Die Gefrierpunktsmessungen haben, namentlich seit 1887, eine ganz hervorragende praktische und auch theoretische Bedeutung gewonnen. Erlauben sie doch mit einfachen Mitteln schnell und leicht das Molekulargewicht eines gelösten Körpers mit großer Annäherung zu bestimmen. Man hat sich daher oft dieser Methode mit großem Erfolge bedient, wo es galt, zwischen mehreren möglichen Molekulargrößen zu unterscheiden, so H. Goldschmidt und L. Roder[1]; Auwers und Johannes[2]; Guinchant[3]. Dabei fand man die sehr interessante Tatsache, daß die Molekulargröße einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. So hat Essigsäure in Aether die Formel $CH_3.COOH$, in Benzol $(CH_3.COOH)_2$.

Auch über die molekulare Zusammensetzung des Wassers hat man auf diesem Wege Untersuchungen angestellt und gefunden, daß es in Aether (Walker[4]) und Paratoluidin (Eykmann[5]) aus Doppelmolekülen besteht, ein Re-

1. H. Goldschmidt und L. Roder, Ber. 28, 2013 (1895).
2. Auwers und Johannes, ibid. 28, 2878 (1895).
3. Guinchant, Bull. Soc. Chim. [3] 15, 555 (1895).
4. Walker, Zeitschr. physik. Chem. 5, 197 (1890).
5. Eykmann, ibid. 4, 510 (1889).

sultat, das auch Eötvös[6] aus dem Wert der Oberflächenspannung ableitet, wohingegen Jones[7] dem Wasser sogar die Formel $(H_2O)_4$ zuspricht, auch für hochmolekulare organische Körper hat man mit der kryoskopischen Methode annähernde Molekulargewichte bestimmt und so z. B. für Hühnereiweiß festgestellt, daß sein Molekulargewicht mindestens 13 000—14 000, wahrscheinlich größer ist.

Andererseits hat man aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungsmitteln deren Schmelzwärme nach der van 't Hoffschen Formel berechnet und gute Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Zahlen erhalten (Eykmann[5]).

Von besonderem Interesse sind stets die Folgerungen gewesen, die aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Elektrolyte auf deren Dissoziationsgrad gemacht wurden, denn es zeigte sich bald, daß die auf diese Weise gefundenen Werte des Dissoziationsgrades α mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten nur in gewissen Grenzen übereinstimmten, und daß die Abweichungen mit wachsender Konzentration namentlich bei den starken Elektrolyten zunahmen. Es war nun die Frage, ob einer der beiden Werte den wahren Dissoziationsgrad angibt und welcher. Eine Frage, die von um so größerem Interesse ist, da sie gleichzeitig die Frage nach dem Zustande des Gelösten im Lösungsmittel einschließt. Wie weit wir aber bis jetzt von der Kenntnis dieses Zustandes noch entfernt sind, geht aus der Tatsache hervor, daß wir noch immer nichts Genaues über

6. Eötvös, Wied. Ann. 27, 452 (1886).
7. Jones, Americ. Chem Journ. 25, 248 (1901).

die Hydratation wissen. E. W. Washburn, der die Größe der Hydratation aus den Konzentrationsänderungen eines Nichtelektrolyten bei der Bestimmung der Ueberführungszahlen berechnete, fand, daß die Größe der Hydratation für ein und denselben Elektrolyten von der Art des zugesetzten Nichtelektrolyten abhängt, also nicht konstant ist. Aus der Abhängigkeit der Ueberführungszahl von der Konzentration folgt entweder, daß die Elektrolyte hydriert sind, oder, daß die Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration abhängig ist; in beiden Fällen lassen sich die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle und der Ionen weder nach der van 't Hoffschen Gleichung, noch aus den Leitfähigkeiten richtig berechnen, was sich auch deutlich in der starken Veränderlichkeit der nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Dissoziationskonstanten ergibt. Es scheint also, daß die Voraussetzungen, unter denen die von van 't Hoff und Arrhenius aufgestellten Gesetze gelten, in dem praktisch in Betracht kommenden Konzentrationsgebiet noch nicht verifiziert sind. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend hat Jahn[8] eine „erweiterte Theorie der Lösungen" aufgestellt, in der er die Wechselwirkung der freien Ionen untereinander und mit den nicht dissoziierten Molekeln berücksichtigte. Doch enthalten seine Endgleichungen noch zwei unbekannte Konstanten a und b, die er willkürlich wählte. Je nach der Wahl von a und b wechselte die Größe der Dissoziationskonstanten, die jedoch jedesmal ziemlich konstant war, woraus zur Genüge der problematische Wert jener Gleichungen hervorgeht. Doch verdanken wir Jahn

8. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 41, 257 (1902).

eine Reihe ausgezeichneter Experimentaluntersuchungen, durch die er für seine Theorie Beweismaterial zu bringen hoffte. Namentlich seine Gefrierpunktsmessungen zeichnen sich durch große Genauigkeit aus. Leider wurde er mitten aus seinen weit angelegten Untersuchungen, bei denen er sich zuletzt auch nach dem Vorgange Hausraths einer Thermosäule zur Temperaturmessung bediente, durch den Tod herausgerissen.

Problematischen Wert haben wahrscheinlich die von Goebel[9] angestellten Betrachtungen, die ihn zu einer erweiterten van 't Hoffschen Gleichung führten. Diese Gleichung ist in jeder der drei erwähnten Abhandlungen eine andere und lautet in ihrer letzten Form:

$$Cr = 0{,}705 \,.\, \log^{10}(1 + \Delta) + 0{,}24\,\Delta + 0{,}004\,\Delta^2$$

worin Cr die infolge der Dissoziation vorhandene Anzahl Mole gelöster Teilchen im Liter, und Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung bedeutet. Die Dissoziationskonstante ist dann für binäre Elektrolyte

$$K = \frac{(Cr - C)^2}{2C - Cr}$$

wobei C die Normalität der betreffenden Lösung bedeutet.

Aus allem diesen geht hervor, wie weit wir noch von einer befriedigenden Theorie der praktisch meist in Betracht kommenden Lösungen entfernt sind. Doch kann uns dies nicht weiter verwundern, da die Voraussetzungen der van 't Hoffschen Gesetze, die bei einer 0,1 normalen Lösung starker Elektrolyte offenbar noch nicht erfüllt sind, bei einer

9. Goebel, Zeitschr. physik. Chem. 53, 213 (1905). 55, 315 (1906). 71, 652 (1910).

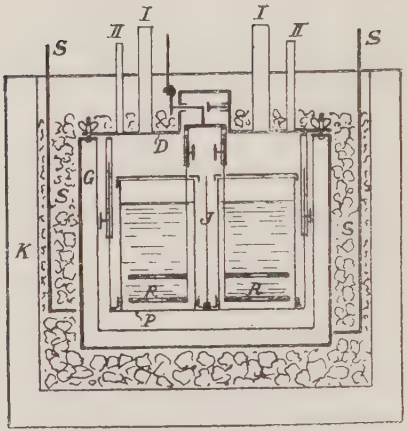
0,001 normalen Lösung kaum schon erfüllt sein werden, denn der lineare Abstand der gelösten Teilchen ist in der 0,001 normalen Lösung erst auf das 4,64 fache der 0,1 normalen gestiegen. Doch geht hieraus auch hervor, von wie großem Interesse gerade das Studium der verdünntesten Lösungen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um einerseits einen Beitrag zur Kenntnis der verdünntesten Lösungen zu bringen, andererseits, um die Untersuchungen Jahns zum Abschluß zu bringen. Es sollten von sehr verdünnten Lösungen einiger starker Elektrolyte bis herab zu 0,001 normal die Gefrierpunkte mit größtmöglichster Genauigkeit ermittelt und gleichzeitig die erreichbaren Grenzen dieser Genauigkeit festgestellt werden. Ferner sollte untersucht werden, wie weit die aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade übereinstimmen.

III. Experimenteller Teil.

A. Versuchsanordnung.

Die ersten Untersuchungen wurden mit den von Jahn hinterlassenen Apparaten und Instrumenten angestellt. Der Gefrierapparat wird aus nebenstehender Skizze verständlich sein, eine genaue Beschreibung findet sich bei Jahn, Zeitschrift f. physik. Chem. 50, 129 (1904). In der Zeichnung bedeutet G den Gefrierkessel, D den mit Fangschrauben wasserdicht aufgeschraubten Deckel, an den durch Messingführungen die Platte P befestigt wurde. Auf dieser Platte stehen in Suberitpolstern die beiden Becher B aus Jenaer Glas, getrennt durch eine Luftschicht und die Glasscheibe I. Mit R sind die beiden gut wirkenden, vergoldeten Doppelrührer bezeichnet. Der Gefrierkessel war in dem Kühlbade K befestigt, das mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gefüllt wurde. Der Deckel D trug außer dem Kasten für den Rührmechanismus auf jeder Seite desselben noch zwei Schornsteine I und II. Durch den Schornstein I wurden die Thermometer in die Lösungen getaucht, sowie ein Heber zur Entnahme und ein Trichterrohr zum Nachfüllen der Lösung. Durch den Schornstein II wurde die Zuleitung zu den Kontaktnäpfen der Thermosäule bewerkstelligt. Die beiden zylindrischen Becher B faßten etwa einen Liter Flüssigkeit, bei den Versuchen wurden sie stets dreiviertel gefüllt. S sind zwei



große Schaufeln, die die Kältemischung des Kühlbades kräftig durchrühren.

Der Gang der Versuche war folgender: Die mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllten Gefäße wurden etwa 1,5° unterkühlt und dann die Eisabscheidung durch scharfes Rühren eingeleitet. Das Eis bildete auf diese Weise feine Kristallfilter, die zu einem großen Teil fest an den Rührern saßen. Die Becher wurden dann noch einige Minuten in der Kältemischung gelassen, damit sich auch an der Wand der Becher ein dünner Eismantel bildete. Nach dem Ausfrieren wurde die Thermosäule in die Becher getaucht und der Apparat zusammengesetzt, die Kältemischung aufgefüllt und der Rührmechanismus in Gang gesetzt. Dann wurde das Trichterrohr und der Heber durch den Schornstein I eingeführt; der Heber war ein U förmiges Glasrohr, das unten etwas erweitert und mit Leinewand verschlossen war, die Leinewand hielt beim Absaugen das Eis zurück, das sonst die Analysenlösung verdünnen würde. Der Heber ge-

stattete, in zwei Minuten etwa 300 ccm Lösung zu entnehmen. Nachdem auch die Drähte der Thermosäule an die übrige Leitung angelötet waren, wurde der Apparat $1^1/_2$ Stunden sich selbst überlassen, erst dann wurde mit den Ablesungen begonnen. In dem einen Gefäß befand sich stets Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum, in dem anderen die zu untersuchende Lösung, deren Gefrierpunkt also stets gleichzeitig mit dem des reinen Wassers bestimmt wurde. Die Isolation gegen Wärmezu- und -ableitungen war vorzüglich, denn beim Auseinandernehmen des Apparates, was etwa 7 Stunden später geschah, war stets noch eine beträchtliche Menge Eis in beiden Gefäßen.

Die ersten Untersuchungen wurden mit zwei 50 cm langen Quecksilberthermometern ausgeführt, die in Hundertstel Grade eingeteilt waren. Ich hatte bei diesen Untersuchungen Gelegenheit, die schon von verschiedenen Experimentatoren festgestellte Tatsache zu konstatieren, daß die Genauigkeit eines Quecksilberthermometers selbst unter den günstigsten Bedingungen ein Tausendstel Grad nicht erreicht. Der Nullpunkt verschob sich von Tag zu Tag ganz unregelmäßig; selbst die zu Anfang und Ende einer Versuchsreihe bestimmten Nullpunkte stimmten in den seltensten Fällen überein, obwohl bei diesen Bestimmungen stets die gleichen Bedingungen eingehalten wurden, und mit der größten Sorgfalt und Vorsicht gearbeitet wurde. Es lag dieser Fehler eben an den großen Thermometern, bei denen die elastischen Nachwirkungen des Glases recht bedeutend sind. Als Beleg diene ein Versuch vom 13. Juli 1909. Es war der Nullpunkt des Thermometers B nach Anbringung der

Korrekturen für den herausragenden Faden und den Barometerstand um $2^{50} = -0{,}0250$
um $3^{50} = -0{,}0255$
um $6^{35} = -0{,}0275$. Die erste Ablesung war $1^3/_4$ Stunden nach dem Ingangsetzen des Apparates gemacht worden. Nimmt man den an jedem Tag zuerst gefundenen Nullpunkt für den richtigen an, so ergab sich für die wenigen Tage vom 8.—20. Juli 1909 folgender Gang des Nullpunktes:

8.	Juli	Nullpunkt	des	Thermometer	$B = -0{,}0315$
9.	„	„	„	„	$B = -0{,}0315$
12.	„	„	„	„	$B = -0{,}0325$
13.	„	„	„	„	$B = -0{,}0250$
14.	„	„	„	„	$B = -0{,}0280$
19.	„	„	„	„	$B = -0{,}0290$
20.	„	„	„	„	$B = -0{,}0300$

Nach diesem Befunde kommt es mir ganz sonderbar vor, wie Jones[1] und Ponsot[2] Gefrierpunkte von weniger als $0{,}010^0$ mit einem Quecksilberthermometer genau messen konnten. Zu den Bedingungen, unter denen ein Quecksilberthermometer einigermaßen brauchbare Werte gibt, gehört vor allem, daß es während des Nichtgebrauches in einem Temperaturbad von annähernd derselben Temperatur der zu untersuchenden Lösung hängend aufbewahrt wird. Ferner muß die Temperatur des aus der Lösung herausragenden Fadens überall bekannt sein, da sonst die Korrektur für den heraus-

1. Jones, Zeitschr. physik. Chem. 11, 110 (1893) etc. confer Note auf Seite 18 und 23.

2. Ponsot, Bull. Soc. Chim. [3] 17, 395 (1895).

hängenden Faden, die bei den von mir benutzten Thermometern 7—9 Tausendstel Grade betrug, nicht genau genug angebracht werden kann. Da ich die letzte Bedingung nicht gut genug einhalten konnte, war der Fehler meiner mit den Thermometern bestimmten Zahlen größer als ein Tausendstel Grad. Da ich Temperaturdifferenzen von drei bis vier Tausendstel Graden noch genau messen wollte, erwiesen sich die Thermometer für mich vollständig unbrauchbar, ich konnte sie nur bei den Aichungen der Thermosäulen verwenden.

Doch auch mit den Thermosäulen hatte ich anfangs große Schwierigkeiten. Zunächst wurde die von Jahn hinterlassene Säule aus 100 Elementen Silber-Konstantan benutzt. Ein Paar von zwei ineinandergeschobenen und unten zusammengeschmolzenen Glasröhren nahm die über einen Pappzylinder gewickelten Elemente auf. Das Ganze war mit Paraffin ausgegossen. Diese Säule hatte eine beträchtliche thermische Trägheit, auch stellte sich bald heraus, daß im Innern ein in seiner Größe wechselnder teilweiser Kurzschluß vorhanden sein mußte. Eine von mir genau ebenso verfertigte Säule aus 65 Elementen Eisen-Konstantan hatte bald denselben Fehler. Dann konstruierte ich nach dem Vorgange Hausraths eine Säule, bei der jedes Element für sich in eine Glasröhre eingeschlossen wurde. Dieser Typus wurde bis zum Schluß beibehalten und nur die Drahtsorten, die Art der Kontaktherstellung und Isolierung mehrfach geändert. Zunächst wurde auch wieder Eisen und Konstantan verwandt. Die Drähte wurden unten umeinander gewunden und zur Erzielung eines guten Kontaktes Quecksilber in die Röhren getan. Es zeigte sich bald, daß der Widerstand der Säule

immer größer wurde, wahrscheinlich überzog sich das Eisen allmählich mit einer schlecht leitenden Oxydschicht. Das Quecksilber wurde deshalb wieder entfernt, die Drähte verlötet und Paraffinöl in die Röhren gegossen. Wurde nun in beiden Bechern Leitfähigkeitswasser zum Gefrieren gebracht, so durfte die Thermosäule keinen Strom liefern, da beiderseits gleiche Temperatur herrschte. Leider lieferte die Säule einen geringen, nicht konstanten Strom, der innerhalb einiger Stunden sogar seine Richtung änderte. Eine Reihe gleichartiger Versuche zeigte, daß der Strom nicht erklärt werden konnte durch Teilchen, die in eins der Gefäße gefallen sein konnten, denn die Leitfähigkeit der beiden Lösungen war nach Beendigung des Versuches stets die Gleiche. Auch durch die Inhomogenität des Konstantandrahtes oder des Eisens konnten diese Ströme nicht erklärt werden, da dann Größe und Richtung des „Nullpunktstromes" abhängig sein müßten von der Differenz der Temperaturen der in Wasser und Luft befindlichen Teile der Thermosäule, was durch entsprechende Versuche aber nicht bestätigt wurde. Als einzige Erklärung blieb also übrig, diese Erscheinung auf galvanische Ströme zurückzuführen, die durch etwas Feuchtigkeit an Stellen mit mangelhafter Isolation entstanden. Infolge des hohen inneren Widerstandes waren die so erzeugten Ströme nur sehr klein. Durch die Annahme einer verschiedenen Anzahl solcher galvanischen Elemente auf beiden Seiten der Säule und allmählichen Abklingens einzelner läßt sich dann sehr leicht die Tatsache erklären, daß Größe und Richtung des Nullpunktstromes wechselten. Aus dieser Erklärung folgt also als Hauptbedingung für die Konstruktion einer guten Thermosäule 1. vollkommene

Isolation, 2. absolute Trockenheit. Unter diesen Gesichtspunkten wurde schließlich eine Thermosäule konstruiert von folgender Form. Die Glasröhren der 17 Elemente wurden mit Marineleim in eine Hartgummiplatte gekittet. Die Anordnung der Röhren war kreisförmig, der Form der Rührer entsprechend; unten wurden die Röhren zur größeren Stabilisierung mit Nickeldraht umwunden. Die Elemente bestanden aus emailliertem Kupferdraht von 0,2 mm Stärke und mit Seide besponnenem Konstantandraht von 1 mm Stärke; der Konstantandraht wurde außerdem noch lackiert. Ueber den Kupferdraht wurden dünnwandige Porzellanröhrchen geschoben, die mit Picein an den Mündungen der Glasröhren befestigt wurden, damit besonders an diesen Stellen eine Berührung des Kupfers mit dem Konstantan unmöglich wurde. Die Drähte wurden hart verlötet und in die Glasröhren unten Quecksilber getan. Die Konstantandrähte wurden sorgfältig auf dem Deckel nebeneinander gelegt, so daß sie sich nirgends berühren konnten; darüber wurden Glimmerblätter mit Picein befestigt. Auf diesen Glimmerblättern wurden dann die Kupferdrähte ebenfalls so nebeneinander gelegt, daß sie sich nicht berührten und wurden dann mit Picein festgekittet. Ueber die Kupferdrähte kam wieder eine Schicht Glimmerblätter. Ich fertigte dann aus Messingblech einen genau auf die Hartgummiplatte passenden Deckel, der innen und außen sorgfältig lackiert wurde. Der Deckel wurde mit Picein luftdicht auf die Hartgummiplatte aufgekittet. Die Kupferdrähte des ersten und siebzehnten Elementes führten zu kupfernen Kontaktknöpfen, an die Kupferdrähte derselben Drahtsorte gelötet waren. Die Drähte wurden dann, durch Marineleim und Glasröhren iso-

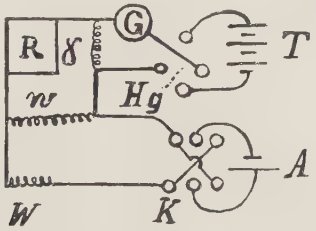
liert, durch den Deckel geführt; sie waren so lang, daß sie durch den Schornstein II des Deckels des Gefrierkessels geführt werden konnten und aus diesem noch um 20 cm herausragten. Sie wurden dann jedesmal an die Kupferdrähte der übrigen Leitung angelötet; hierdurch wurden die weniger zuverlässigen Quecksilberkontakte vermieden. Diese Säule hatte also die denkbar beste Isolation. Wenn die andern Säulen beim Auseinandernehmen des Gefrierapparates sich mit Tau bedeckten, wodurch die Drähte nass wurden und galvanische Ströme hervorriefen, waren die Drähte dieser Thermosäule vollkommen durch den luftdicht schließenden Deckel gegen Feuchtigkeit geschützt, außerdem sorgte ein im Deckel angebrachtes, mit $CaCl_2$ gefülltes Glasrohr, das jederzeit leicht frisch gefüllt werden konnte, für Trockenhaltung der Luft im Deckel.

Die elektromotorische Kraft ε dieser Säule war bei ein Grad Temperaturdifferenz gleich $595{,}66 \cdot 10^{-6}$ Volt[3]. Wurde in beiden Gefäßen Leitfähigkeitswasser zum Gefrieren gebracht, so lieferte diese Thermosäule zwar auch einen Strom, doch war dieser Strom sehr gering — er entsprach einer Temperaturdifferenz von 0^0 bis $0{,}0004^0$ - und vor allem erwies er sich als konstant während einiger Stunden. Auch Hausrath erhielt bei seiner Thermosäule einen Nullpunkts-

3. Aus den Aichungen der verchiedenen Thermosäulen berechnen sich die Thermokräfte für ein Element bei ein Grad Temperaturdifferenz in Mikrovolt zu 38,7 bei Silber-Konstantan (gegen 41,5 nach Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen); zu 35,0 bei Kupfer-Konstantan (gegen 41,6 nach Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen); zu 49,2 bei Eisen-Konstantan (gegen 48,9 bei Jaeger u. Diesselhorst aus Börnsteins Tabellen).

strom, der in dem veröffentlichten Beispiel sogar $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ Graden entspricht.

Die von der Säule gelieferten elektromotorischen Kräfte ε wurden mit einem Akkumulator kompensiert, dessen Spannung E vor und nach jedem Versuch durch Vergleich mit einem von der Reichsanstalt geprüften Clark-Element bestimmt wurde. Die Art der Schaltung ist aus untenstehender Skizze ersichtlich. Es bedeuten: A den Akkumulator,



T die Thermosäule, K eine einfache Quecksilberwippe, Hg ein Quecksilberkommutator. Anfangs war es ein Vierweghahn, doch erwies sich folgende Einrichtung als praktischer. Vier Glasröhren wurden in einen mit Schwefel getränkten Korkstopfen gesteckt, der auf einem mit Quecksilber gefüllten Zylinder saß; der Zylinder wieder hing in einem Paraffinölbad. Die 4 Glasröhren waren mit Quecksilber gefüllt. Die Verbindung zwischen je 2 Röhren stellten Kupferdrähte her, die mit Schwefel in einen mit Schwefel getränkten Korkstopfen gekittet waren.

G ein d'Arsonval-Galvanometer mit 5,5 Ohm Spulenwiderstand.

γ einen kleinen Widerstand von 1 Ohm.

R einen Stöpselrheostaten.

w einen zwischen 100 Ohm und 1000 Ohm wechselnden Widerstand.

W einen zwischen 10 000 Ohm und 4000 Ohm wechselnden Widerstand.

Es berechnet sich $\varepsilon = \frac{E \,.\, w \,.\, \gamma}{W \,.\, w + (W + w) \,.\, (R + \gamma)}$

Bei einem Abstand von etwa 3 m von Skala und Spiegel entsprach 1 cm der Skala (nicht kommutiert) im Durchschnitt $2 \,.\, 10^{-6}$ Volt oder $3{,}35 \,.\, 10^{-3}$ Grad. Der Ablesefehler beträgt etwa $0{,}025 \,.\, 10^{-3}$ Grad.

Der Gang der Versuche war der, daß anfangs immer in beiden Gefäßen Leitfähigkeitswasser zum Gefrieren gebracht wurde. Um festzustellen, ob im Galvanometerkreis außer der Thermosäule irgendwo eine Stromquelle war, wurden die von der Thermosäule kommenden Drähte durch einen Draht überbrückt, so daß die Säule kurz geschlossen war. Dann wurde mehrmals kommutiert, doch lagen die abgelesenen Ausschläge stets innerhalb der Ablesefehler, so daß der Galvanometerkreis als stromfrei betrachtet werden konnte. Nach etwa einer Stunde wurde der Nullpunktsstrom gemessen, und ich überzeugte mich stets, ob dieser Strom innerhalb $^1/_2$ Stunde konstant blieb; war dies nicht der Fall, oder zeigten sich sonst Störungen irgendwelcher Art, so wurde die betreffende Versuchsreihe abgebrochen, oder bei der schließlichen Zusammenfassung nicht mit in Rechnung gezogen. Darauf wurden in das eine Gefäß einige Kubikzentimeter einer vorgekühlten konzentrierten Lösung eingefüllt. Durch diese Art des Operierens hatte ich die ungefähre Größe der Konzentration gut in der Gewalt. Nach etwa einer Stunde wurden die Ablesungen vorgenommen,

Lösung abgehebert und neue Lösung nachgefüllt usw. In der Zwischenzeit wurde immer die abgeheberte Lösung durch Bestimmung der Leitfähigkeit analysiert. Von den gemessenen Strömen wurde der Nullpunktsstrom vor der Umrechnung in Temperaturdifferenz stets in Abzug gebracht. Zur Erläuterung diene der Versuch vom 6. Februar 1911 über verdünnte $NaBrO_3$-Lösungen (siehe Seite 38—41).

Zu den Leitfähigkeitsmessungen diente ein Gefäß, dessen Elektroden durch ein kleines Glastischchen festgehalten wurden; die Zuleitungsdrähte lagen in Glasröhren und wurden durch Marineleim an Bewegungen verhindert. Das Thermometer war in 0,2 Grade geteilt, es ließen sich mit der Lupe bequem 0,01 Grade abschätzen. Die Kapazität des Gefäßes betrug etwa 0,15; sie wurde wöchentlich mindestens einmal kontrolliert. Die Messungen wurden mit Wechselstrom und Telephon vorgenommen. Das benutzte Induktorium hatte als Unterbrecher eine kleine Platinfeder und gab einen ganz vorzüglichen Ton. Die Temperatur des stark gerührten Wasserbades wurde möglichst auf 18° gehalten. Die untersuchten Substanzen waren die reinsten Kahlbaumschen Präparate. Vom $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ wurden die Leitfähigkeiten neu bestimmt, für KCl und NaCl wurden die Messungen von Kohlrausch zugrunde gelegt. Die Leitvermögen wurden zu großen Kurven vereinigt, aus denen ich die Konzentration bequem auf 0,1% genau entnehmen konnte. Der mittlere Fehler der Leitfähigkeitsmessungen betrug etwa 0,03%. Zur Extrapolation von λ_∞ wurden die Werte von λ als Ordinaten zu einer Kurve vereinigt, deren Abszisse $\sqrt[3]{N}$ war.

Versuch vom 6. Februar 1911 über $NaBrO_3$

Zeit St.	Zeit Min.	Nullpunkt	Skala		Ausschlag				
2	6								
	7	$29{,}78_5$	29,73	29,82	−0,055				
	8	80		29,86	60				
	9	80_5	29,75	29,86	55				
	10				−0,0567				
2	26								
	27	29,75		29.80	−0,05				
	28	74	29,70	29,80	6				
	29	73	29,66	29,80	7	Auschlag im Mittel −0,057 cm ≃ 0,114.10⁻⁶ Volt			
	30				−0,06				
2	36								
	37	29,74		29,80	−0,06				
	38	74_5	29,68	29,80	55				
	39	75	29,70	29,80	6				
	40				−0,055	R	$\varepsilon_R.10^6$	$\varepsilon_T.10^6$	J
3	20								
	21	$29{,}86_5$	29,98	29,75	+0,115	9000	2,127	2,350	
	22			29,75					
	23								
	24	29,86	29,82	29,88	−0,0225	8000	2,390	2,346	
	25		29,85						
	26						1 cm ≃		
	27	$29{,}86_5$	29,98	29,75	+0,115	9000	1,940.10⁻⁶	2,350	
	28		29,98				Volt		
	29								2,353
	30	$29{,}87_5$	29,85	29,89	−0.015	8000		2,360	+0,114
	31		29,87						2,467
	32								
	33	29,88	30,00	29,76	+0,12	9000		2,360	$\Delta = 4{,}127^0.10^{-3}$
	34		30,00						
	35								
	36	29,88	29,87	29,90	−0,02	8000		2,351	
	37		29,85						
	40								
	41	29,89	29,89	29,91	−0,02	„		2,351	
	42		29,85						

Die Bezeichnung der einzelnen Zahlenreihen ist wohl ohne weiteres verständlich.

Zeit t.	Min.	Null-punkt	Skala		Ausschlag	R	$\varepsilon_R.10^6$	$\varepsilon_T.10^6$	Δ	
4	24									
	25	29,94	30,17	29,70	+0,24	5000	3,795	4,283		
	26		30,19							
	27									
	28	29,95	28,97	30,92	−0,97	3000	6,244	4,293		
	29		28,99							
	30						1 cm ≈		4,278	II. Entnahme 4^{38-40}
	31	29,97	30,21	29,72	$+0,24_{75}$	5000	$2{,}013.10^{-6}$	4,293	+0,114	Entnahme der Analysenlös. 4^{39-40}
	32		30,22				Volt		4,392	
	33									Um 4^{45} dritte Lösung eingefüllt
	34	$29,28_5$	29,00	30,97	$-0,98_5$	3000		4,263	$\Delta = 7{,}347^0.10^{-3}$	
	35		29,00							
	36									
	37	29,99	30,22	29,76	+0,23	5000		4,258		III. Entnahme 5^{45-47}
	38		30,22							
	41									Entnahme der Analysenlös. 5^{46-47}
	42	$30,01_5$	30,25	29,79	$+0,22_5$	„		4,248		
	43		30,23							
5	31									Die Badtemperatur sank von $-0,85^0$ um 12^{30} bis auf $-0,67^0$ um 6^{30}. Die Rührer machten 34 Hube in der Minute Um 6^{30} war E = 1,955
	32	30,25	29,87	30,65	$-0,39_{75}$	2000	9,217	8,409		
	33		29,84							
	34		30,73							
	35	30,23	30,69	29,75	+0,48	2500	7,445	8,421		
	36									
	37						1 cm ≈		8,427	
	38	30,23	29,82	30,61	$-0,38_{25}$	2000	$2{,}033{,}10^{-6}$	8,439	+0,114	
	39		29,87				Volt		8,541	
	40									
	41	30,25	30,74	29,76	+0,49	2500		8,441	$\Delta = 14{,}29^0.10^{-3}$	
	42		30,74							
	43									
	44	30,25	29,88	30,64	−0,39	2000		8,423		
	45		29,84							
	48									
	49	$30,23_5$	29,90	30,58	$-0,34_5$	„		8,515		
	50		29,88							

Zu Versuch vom 6. Februar 1911 über $NaBrO_3$.
Die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes war 0,1488 = c.

Leitfähigkeitsmessung der Lösung I.

	a/b der Brücke	gezogener Widerstand	$w_{kor.}$	t	
Mittlerer	5946	1000 Ω	1465,1	17,87	K_t = 101,605
Fehler von	5714	1100 Ω	1464,8	88	+ 0,237
w in %	9306	110 Ω	1464,4	89	101,842
0,021	9366	100 Ω	1463,7	90	H_2O — 1,892
					K_{18} = 99,95
			1464,5	$17,88_5$	N = 1,115 . 10^{-3}

$$\frac{\Lambda}{N} = 3{,}701$$

Da der Brückendraht ungleichmäßig war, hatte ich ihn geaicht, daher mußte an den aus der Tabelle entnommenen Werten a/b eine Korrektion angebracht werden. w_{kor} bezeichnet den korrigierten Widerstand der Lösung bei der

Temperatur t. $K = \frac{c}{w_{kor.}} . 10^6$

Leitfähigkeitsmessung der Lösung II.

	a/b der Brücke	gezogener Widerstand	$w_{kor.}$	t	
Mittlerer	8929	100 Ω	830,54	17,92	K_t = 179,133
Fehler	8833	110 „	830,17	„	+ 0,354
von w	4305	1100 „	830,86	„	179,487
in %	4540	1000 „	831,06	„	H_2O — 1,937
0,0224					K_{18} = 177,55
			830,66	17,92	N = 2,004 . 10^{-3}

$$\frac{\Lambda}{N} = 3{,}666$$

Leitfähigkeitsmessung der Lösung III.

	a/b der Brücke	gezogener Widerstand	$w_{kor.}$	t	
Mittlerer	3033	1000 Ω	435,26	17,87	K_t = 341,84
Fehler	2835	1100 „	435,21	17,87	+ 0,79
von w	8132	100 „	435,36	17,86	342,63
in %	7983	110 „	435,33	17,86	H_2O — 2,01
0,008					K_{18} = 340,62
			435,29	17,865	N=3,917.10^{-3}

$$\frac{\Delta}{N} = 3{,}648$$

Leitfähigkeitsmessung des H_2O aus dem zweiten Gefäß nach dem Versuch.

a/b der Brücke	gezogener Widerstand	$w_{kor.}$	t	
9874	1000 Ω	73175	17,87	K_t = 2,003
9865	1100 „	75379	17,83	+ 0,007
		74277	17,85	K_{18} = 2.01
				um 6^{40}*

* gegen 1,60 vor dem Versuch.

Die Konzentrationsbestimmungen des Mannit wurden durch Eindampfen der abgeheberten Lösung und Wägen des Rückstandes bewerkstelligt. Dabei zeigte sich, daß auf diese Art genaue Resultate nicht erzielt werden konnten, da der auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Mannit durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade dauernd an Gewicht abnahm, sei es durch Verdampfung, sei es durch teilweise Zersetzung.

Aehnliches konstatierte ich beim Harnstoff, mit dem ich drei Versuche machte. Um diesem Uebelstand zu entgehen, bestimmte ich die Konzentration der beim dritten Versuch abgeheberten Lösung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl.

Im Folgenden seien für die einzelnen Substanzen die Resultate angeführt, die Mittelwerte aus einer Anzahl von einzelnen Versuchen darstellen.

Kaliumchlorid.

Da Kohlrausch in seinen Tabellen der Leitfähigkeiten die Konzentrationen in Grammäquivalenten im Liter Lösung angibt, ich aber nach dem Vorgange von Arrhenius und Jahn die Konzentration in Grammäquivalenten in 1000 g H_2O berechne, so wurden mit Hilfe der aus Landolt-Börnsteins Tabellen entnommenen Dichten wässeriger Kaliumchloridlösungen die Zahlen Kohlrauschs umgerechnet. Bezeichnet N_1 die Konzentration nach Kohlrausch, N_2 die von mir gesuchte Konzentration, so ergaben die Berechnungen mit ziemlicher Annäherung $\frac{N_2 - N_1}{N_1^2}$ konstant gleich 0,0313 in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 normal. Es wurde daher $N_2 = 0{,}0313 N_1^2 + N_1$ gesetzt. Dabei ergaben sich untenstehende Werte, aus denen folgt, daß bis zu etwa 0,03 normal die Unterschiede von N_1 und N_2 noch nicht $1\,{}^0/_{00}$ betragen.

Leitfähigkeit des KCl bei 18^0 nach Kohlrausch.

N_1	$\Lambda = \frac{K \cdot 1000}{N_1}$	$K \cdot 10^6$	N_2
0	130,1	—	—
0,0001	129,07	12,907	0,00010000
2	128,77	25,754	20000
5	128,11	64,055	50001
0,001	127,34	127,34	0,00100003
2	126,31	252,62	200013
5	124,41	622,05	500078
0,01	122,43	1224,3	0,01000313
2	119,96	2399,2	200125
5	115,75	5787,5	500783
0,1	112,03	11203	0,1003131
0,2	107,96	21592	0,2012525
0,5	102,41	51205	0,507828

Die Werte der beiden letzten Spalten wurden zu großen Kurven vereinigt.

In folgenden Tabellen bedeuten Δ die Gefrierpunktserniedrigung in Graden, N die Konzentration in Grammäquivalenten in 1000 g H_2O, Z die Anzahl Versuche, die zu dem Mittelwert vereinigt wurden. F den mittleren Fehler des Mittelwertes in Prozenten und

Δ (Jahn) die nach den von Jahn[4] für 0,1 bis 0,02 normale Lösungen aufgestellten Interpolationsformeln berechneten Werte.

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	Δ Jahn
5	0,001 139	0,004 165	3,657	0,266	
3	2 417	8 776	3,631	0,150	
3	5 121	0,018 487	3,610	0,360	
3	9 751	34 93	3,582	0,178	
4	0,023 94	85 00	3,550	0,377	0,084 68
4	54 34	0,189 70	3,491	0,246	0,190 58
3	0,101 90	0,353 0	3,464	0,109	0,352,61

Für KCl ist Δ (Jahn) $= 3{,}5605\ N - 0{,}981\ 36\ N^2$

Durch diese Punkte wurde eine ausgleichende Kurve gelegt (siehe Kurventafel), aus der man durch Interpolation folgende Werte von N und Δ/N erhält. In dieser Tabelle bedeutet α_{18} den Dissoziationsgrad aus den bei 18° gemessenen Leitfähigkeiten nach Kohlrausch $\alpha_{\Delta} = \frac{\Delta}{1{,}86\ N} - 1$; α_o den Dissoziationsgrad aus den bei 0° gemessenen Leitfähigkeiten nach Whetham[5]. Die Arbeit Whethams lernte ich leider erst beim Schreiben dieser Zeilen kennen, so daß ich selbst die interessierenden Leitfähigkeiten bei 0° nicht mehr messen

4. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 50, 146 (1904).

5. Whetham, Proceedings of the Royal Society of London 66, 192 (1900).

konnte. Whetham findet das äußerst bemerkenswerte Resultat, daß der Dissoziationsgrad bei 0° mit steigender Konzentration langsamer abnimmt, als bei 18°.

N	$\frac{\Lambda}{N}$	α_{18}	α_{Λ}	α_o	$C=\frac{n_1^2}{N-n_1}$, wo $n_1=\alpha_{\Lambda}.N$
0,001	3,662	0,9788	0,9688	0,992	0,039 08
2	3,638	0,9709	0,9559	0,987	0,041 44
5	3,612	0,9563	0,9420	0,976	0,076 50
0,01	3,584	0,9410	0,9269	0,962	0,117 5
2	3,553	0,9221	0,9103	0,944	0,184 8
5	3,498	0,8897	0,8807	—	0,325 1
0,1	3,464	0,8611	0,8624	—	0,540 5

Die Differenzen $\alpha_o - \alpha_{\Lambda}$ und $\alpha_{18} - \alpha_{\Lambda}$ übersteigen die Versuchsfehler bei weitem. Das Massenwirkungsgesetz in üblicher Weise angewandt, erweist sich als ungültig.

Natriumbromat $NaBrO_3$.

Das Präparat rührte noch von Jahn her.

Für dieses Salz waren die Leitfähigkeiten bei 18° bisher nicht bestimmt, es wurden von mir folgende Werte gefunden.

N	$K.10^6$
$0,001\,017_5$	91,00
$2\,183_5$	192,31
$2\,313_3$	203,5
4 240	367,6
7 050	602,9
9 826	830,0
0,020 538	1 686,8
$40\,88_7$	3 237
$69\,18_3$	5 279
$96\,35_4$	7 159
0,111 34	8 163
0,148 10	10 570

graphisch interpoliert

N	Λ
0	92,50
0,000 1	91,00
2	90,60
5	89,85
0,001	89,22
2	88,17
5	86,35
0,01	84,51
2	82,20
5	78,14
0,1	74,06

Die Temperaturkoeffizienten $c = 1/k_{18} \cdot (dk/dt)$ wurden bestimmt für die Kozentrationen

$N = 0{,}001$ zu 0,0233 ($t = 15^0$ bis 23^0).

$N = 0{,}07$ zu 0,0228 ($t = 16^0$ bis $22{,}5^0$).

$N = 0{,}15$ zu 0,0222 ($t = 16^0$ bis 21^0).

Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben folgende Zahlen.

$$\Delta \text{ (Jahn)} = 3{,}5669\,N - 1{,}4806\,N^2$$

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	Δ (Jahn)
4	0,001 146	0,004 228	3,689	0,191	
4	2 109	7 767	3,683	0,627	
4	4 267	0,015 602	3,656	0,517	
4	7 184	26 08_7	3,631	0,344	
4	0,010 417	37 57_2	3,607	0,254	
3	20 107	71 71_4	3 567	0,142	0,071 12
4	53 78_9	0,187 4_3	3,485	0,177	0,187 56
2	0,108 22	0,368 9_5	3,409	0,030	0,368 67

Durch graphische Interpolationen erhält man die Werte.

N	$\frac{\Delta}{N}$	α_Δ	α_{18}	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0,001	3,692	0,9850	0,9645	0,064 68
2	$3{,}678_5$	0,9777	0,9532	0,085 73
4	3,658	0,9667	0,9388	0,112 3
7	3,632	0,9527	0,9247	0,134 3
0,01	$3{,}609_5$	0,9384	0,9136	0,143 0
2	3,568	0,9183	0,8886	0,206 4
5	3,492	0.8774	0,8448	0,314 0
0,1	$3{,}417_5$	0,8374	0,8006	0,431 3

Natriumchlorat $NaClO_3$ (Kahlbaum).

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten be

18^0, $c = 1/k_{18} \cdot (dk/dt)$ wurden bestimmmt für die Konzentrationen.

$N = 0{,}0009$ zu $0{,}0235$ ($t = 18^0$ bis 24^0).
$N = 0{,}010$ zu $0{,}0234$ ($t = 16^0$ bis 28^0).
$N = 0{,}100$ zu $0{,}0232$ ($t = 18^0$ bis 27^0).

Leitfähigkeiten des $NaClO_3$.

gefunden		graphisch interpoliert	
N	$K.10^6$	N	Λ
$0{,}000\,858_4$	82,30	0	99,0
$0{,}002\,192_3$	207,5	0,000 1	97,5
$3\,629_4$	339,5	2	97,1
$4\,889_5$	454,1	5	96,4
$6\,053_9$	559,8	0,001	95,70
$8\,052_8$	740,0	2	94,77
$0{,}010\,049_5$	917,6	4	93,45
20 456	1 815,8	7	92,12
39 026	3 350,8	0,01	91,16
55 712	4 689,0	2	88,84
$74\,54_5$	6 152,4	4	85,87
$0{,}100\,32_3$	8 095,5	7	82,91
0,121 89	9 678,6	0,1	80,72

Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben.

Z	N	Λ	$\frac{\Lambda}{N}$	F	Λ Jahn
4	0,001 043	$0{,}003\,851_2$	$3{,}692_5$	0,795	
3	2 100	$7\,695_7$	$3{,}664_6$	0,854	
3	4 133	0,015 017	$3{,}633_4$	0,291	
4	7 379	$26\,58_4$	$3{,}602_7$	0,184	
4	0,011 005	$39\,49_4$	$3{,}588_6$	0,266	
4	$20\,71_9$	$73\,35_5$	$3{,}540_5$	0,414	
3	$42\,72_0$	0,149 26	$3{,}494_0$	0,253	0,150 61
3	71 64	$0{,}247\,9_4$	$3{,}460_9$	0,095	0,249 87
3	0,108 63	$0{,}372\,1_7$	$3{,}426_1$	0,158	0,373 64

$$\Lambda\,(\text{Jahn}) = 3{,}5812N - 1{,}3040N^2$$

Durch graphische Interpolationen erhält man:

N	$\frac{\Delta}{N}$	$\alpha\Delta$	α_{18}	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0,001	3,682	0,9796	0,9667	0,047 04
2	3,663	0,9694	0,9573	0,063 05
4	3,635	0,9543	0,9439	0,079 63
7	3,606	0,9387	0,9305	0,100 65
0,01	3,588	0,9290	0,9208	0,121 6
2	3,547	0,9070	0,8974	0,176 9
4	3,498	0,8806	0,8674	0,259 8
7	3,459	0,8597	0,8375	0,368 7
0,1	3,433	0,8457	0,8153	0,463 5

Natriumchlorid NaCl (Kahlbaum „mit Garantieschein“).

Den Konzentrationsbestimmungen wurden die Kohlrauschschen Leitfähigkeiten zugrunde gelegt.

Dieses Salz wurde untersucht, um die Resultate Hausraths nachzuprüfen, der bei diesem Salz fand, daß für die verdünntesten Lösungen von 0,0003 bis 0,0067 normal die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit wachsender Konzentration abnahm und nicht zunahm, wie eigentlich zu erwarten war, und wie bisher bei allen Salzen gefunden wurde. Es wurden nur drei Versuchsreihen gemacht und die Resultate wahllos zu Mittelwerten vereinigt.

	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	$\alpha\Delta$	α_{18}	Δ(Jahn)
3	0,001 119	$0,004\,123_3$	$3,684_8$	0,119	0,05685	0,9811	0,9976	0,003 931
3	$2\,132_7$	$7\,771_7$	$3,644_1$	0,945	0,4810	0,9592	0,9675	7 663
3	4 598	0,016 738	$3,640_3$	0,608	0,9827	0,9571	0,9522	0,016 498
2	9 179	33 139	$3,610_3$	0,497	0,1378	0,9410	0,9369	32 850
2	0,019 089	68 285	$3,577_1$	0,266	0,2119	0,9232	0,9160	67 936

$$\Delta\,(\text{Jahn}) = 3{,}5972\,N - 2{,}0063\,N^2$$

Durch Zusammenfassung der in drei Serien vorliegenden Zahlen Hausraths ergibt sich:

Z	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	F
3	0,000 315$_5$	0,001 075$_8$	3,414	1,348
3	771$_1$	2 715	3,521	0,323
4	0,001 866	6 683	3,581	0,233
5	3 981	0,014 299	3,594	0,170
4	6 682	24 23$_4$	3,630	0,401
3	0,010 05	36 39$_6$	3,622	0,170
1	18 55	66 58	3,590	
1	24 98	89 17	3,573	

Aus diesen Messungen Hausraths, sowie aus dem Schwanken der Zahlen, die er für andere Substanzen gibt, geht unzweifelhaft hervor, daß bei seiner Thermosäule die durch den Nullpunktsstrom hervorgerufenen Störungen recht bedeutend und unregelmäßig waren. Diese Störungen machen sich naturgemäß am stärksten bei den kleinen Temperaturdifferenzen bemerkbar und verschwinden allmählich bei wachsender Konzentration.

Mannit $C_6H_{14}O_6$ (Kahlbaum).

Wie oben bemerkt, nahm der in einer Platinschale zur Trockne eingedampfte Mannit an Gewicht dauernd ab. So wog z. B. bei einem Versuch die Schale mit dem Rückstand aus 107,96 g Lösung nach dem Eindampfen zur Trockne 36,7402 g. Nach weiterem Erhitzen von einer Stunde Dauer auf dem Wasserbad wog sie nur noch 36,7353 g. Da die Schale leer 36,5986 g wog, so sind die Gewichte des Rückstandes 0,1416 und 0,1367 g, eine Differenz von rund 3,5%.

Unter der Annahme, daß die erste Wägung die zuverlässigere ist, berechnen sich die Mittelwerte aus den zehn Versuchen zu den Werten:

Z	N	$\frac{\Delta}{N}$	F
3	0,006 869	1,8 534	ca. 0,52
2	0,010 409	545	0,13
3	20 390	593	0,18
1	50 614	680	0,4
1	95 735	707	0,5

Hiernach scheint Δ/N von der Konzentration abhängig zu sein. Unter der Annahme, daß beim Mannit Δ/N von der Konzentration unabhängig ist, berechnet sich als Mittelwert aus den 10 Versuchen $\Delta/N = 1{,}8612$ mit 0,2 % mittlerem Fehler.

Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Mit dem Harnstoff wurden die gleichen trüben Erfahrungen gemacht, wie mit dem Mannit, daher wurde bei dem letzten Versuch die Konzentration durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl ermittelt. Ich erhielt dabei für eine etwa 0,5 normale Lösung $\Delta/N = 1{,}829$; während die Bestimmungen durch Eindampfen aus zwei Versuchen der gleichen Konzentration im Mittel $\Delta/N = 1{,}8635$ gaben.

C. Zusammenfassung.

An Stelle der für Messungen von Temperaturdifferenzen kleiner als 0,01° wohl unbrauchbaren Quecksilberthermometer wurden Thermosäulen verwandt und die Konstruktion einer Thermosäule aus Kupfer-Konstantan angegeben, die infolge ihrer vorzüglichen Isolation und steten Trockenhaltung für diese Zwecke ganz besonders geeignet war. Die mit dieser Thermosäule erreichbare Genauigkeit beträgt $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Grade bei einer Galvanometerempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ Volt auf 1 cm nichtkommutierten Ausschlag (der Abstand von Skala und Spiegel betrug etwa 3 m).

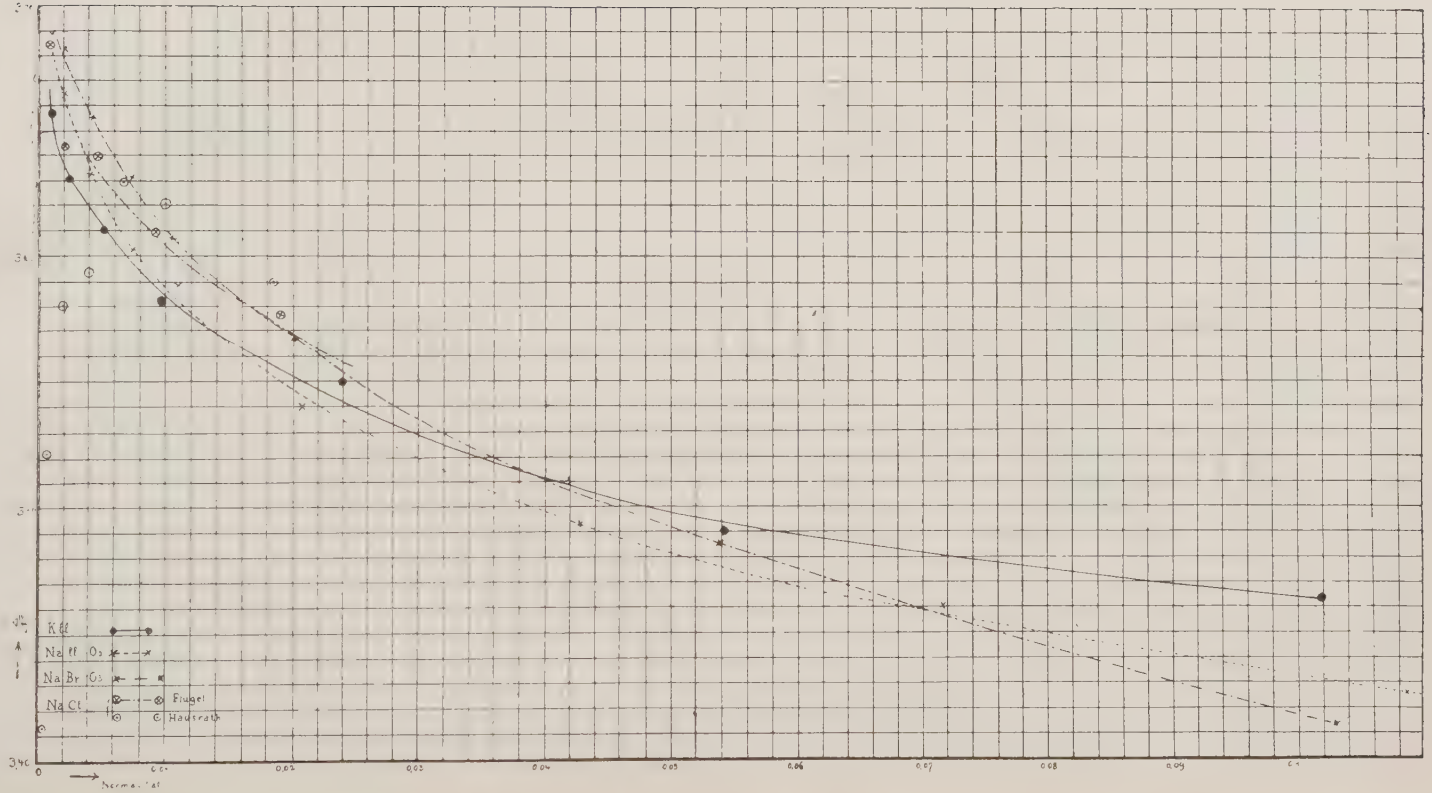
Die Gefrierpunktsmessungen wurden nach der 1895 von Nernst angegebenen Methode ausgeführt, indem die Konzentration der mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösung durch Analyse ermittelt wurde.

Für Lösungen von 0,001 normal aufwärts wurden Gefrierpunktsmessungen ausgeführt für folgende Salze: KCl, $NaBrO_3$, $NaClO_3$, NaCl. Die erhaltenen Werte schließen sich den von Jahn aufgestellten Interpolationsformeln gut an. Ferner wurden einige Messungen ausgeführt mit Mannit und Harnstoff, die zu einer molekularen Gefrierpunktserniedrigung von 1,86 führten.

Für $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ wurden die Leitfähigkeiten bei 18° bestimmt. Die Differenzen der aus den Gefrier-

punktserniedrigungen und den bei 18° bestimmten Leitvermögen berechneten Dissoziationsgrade übersteigen die Versuchsfehler.

Das Massenwirkungsgesetz, in der üblichen Weise angewandt, erweist sich für verdünnte Lösungen bis zu 0,001 normal herab als ungültig sowohl für die aus den Gefrierpunktsmessungen als auch aus den Leitvermögen berechneten Konzentrationen.


K Cl
Na Cl O3
Na Br O3
Na Cl
Fajgel
G. Haushofer
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.1

Die vorliegende Arbeit wurde im II. chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin in der Zeit vom März 1909 bis Februar 1911 ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, der mir in liebenswürdiger Weise einen von der bereits verstorbenen Witwe des Prof. H. Jahn gestifteten Fond zur Verfügung stellte und mir dadurch die durch den großen Eisverbrauch recht kostspielige Arbeit ermöglichte, möchte ich hierfür, sowie für das stets bewiesene wohlwollende Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Privatdozenten Dr. A. Eucken bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 7. Februar 1886 wurde ich, Fritz Flügel, als jüngster Sohn des Kaufmannes Franz Flügel zu Stettin geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine erste Schulbildung erhielt ich auf der Barnim-Mittelschule zu Stettin. Später besuchte ich das Schiller-Real-Gymnasium zu Stettin, das ich im Oktober 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Herbst 1905 wurde ich auf der Königlichen Technischen Hochschule zu Danzig immatrikuliert und bei der Abteilung für allgemeine Wissenschaften inskribiert, doch wandte ich mich bald chemischen Studien zu, die ich in Berlin, wo ich im Herbst 1907 an der Friedrich Wilhelms-Universität immatrikuliert wurde, fortsetzte. Die Promotionsprüfung bestand ich am 27. Juli 1911.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Dessoir, E. Fischer, van 't Hoff †, Kalähne, Kumm, Marckwald, Nernst, Planck, Riehl, Ruff, Schilling, Simmel, Sommer, Spiegel, Tischbein †, Wien, Wohl, von Wolff, Wülfing.

Ihnen allen bin ich zu stetem Dank verpflichtet.